

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑪ DE 37 36 988 C 1

⑤① Int. Cl. 4:  
C 07 C 118/02  
C 07 C 119/042  
C 07 C 119/048

②① Aktenzeichen: P 37 36 988.1-42  
②② Anmeldetag: 31. 10. 87  
④③ Offenlegungstag: —  
④⑤ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 23. 3. 89

DE 3736988 C1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:  
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:  
Zaby, Gottfried, Dr., 5090 Leverkusen, DE; Judat,  
Helmut, Dr., 4018 Langenfeld, DE; Humburger,  
Siegbert, Dr., 5090 Leverkusen, DE; De Vos, Stefaan,  
St. Job, BE; Eckermann, Rolf-W., 5060 Bergisch  
Gladbach, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:  
DE-AS 21 12 181  
ULLMANN: Encyklopädie der techn. Chemie, 4.Aufl.,  
1983, Bd.3, S.369-372 u. S.375-378;  
ULLMANN: Encyklopädie der techn. Chemie, 4.Aufl.,  
1977, Bd.13, S.351-354;

⑤④ Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von organischen Mono- und Polyisocyanaten

Ein neues Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von organischen Mono- oder Polyisocyanaten in einstufiger Reaktion durch Umsetzung der in organischem Lösungsmittel gelösten, den Mono- oder Polyisocyanaten entsprechenden Mono- oder Polyamine mit in organischem Lösungsmittel gelöstem Phosgen bei erhöhten, jedoch unterhalb 150°C liegenden Temperaturen, wobei man das Reaktionsgemisch kontinuierlich von unten nach oben eine Reaktionskolonne durchlaufen läßt, welche mindestens 10, durch Lochböden voneinander getrennte Kammern aufweist.

DE 3736988 C1

## Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von organischen Mono- oder Polyisocyanaten in einstufiger Reaktion durch Umsetzung entsprechender, in inertem organischem Lösungsmittel gelöster Mono- oder Polyamine mit ebenfalls in inertem organischem Lösungsmittel gelöstem Phosgen bei erhöhter, jedoch unterhalb 150°C liegender Temperatur, dadurch gekennzeichnet, daß man das durch kontinuierliche Vereinigung der Aminlösung mit der Phosgenlösung erhaltene Reaktionsgemisch kontinuierlich von unten nach oben eine oder mehrere, in Serie geschaltete Reaktionskolonnen durchlaufen läßt, welche mindestens insgesamt 10 durch Lochböden voneinander getrennte Kammern aufweisen.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Löcher der Lochböden einen Durchmesser von maximal 20 mm aufweisen.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Geschwindigkeit der in der Kolonne bzw. in den in Serie geschalteten Kolonnen aufsteigenden Gasphase in den Löchern der Lochböden bei 2 bis 20 m/sec und die Geschwindigkeit der aufsteigenden Flüssigphase in den Löchern der Lochböden bei 0,05 bis 0,4 m/sec liegt.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 3 zur Herstellung von organischen Polyisocyanaten, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangsamine 2,4-Diaminotoluol, dessen technische Gemische mit 2,6-Diaminotoluol oder Polyamingemische der Diphenylmethanreihe einsetzt.

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Mono- und Polyisocyanaten durch Phosgenierung der ihnen zugrundeliegenden Mono- oder Polyamine, wobei die Umsetzung in speziellen, mit Lochböden ausgerüsteten Kolonnen durchgeführt wird.

Die Herstellung von organischen Isocyanaten durch Phosgenierung der ihnen zugrundeliegenden Amine wurde bisher in Rührkesseln (z. B. DE-OS 14 68 445), Rührkesselkaskaden (z. B. DE-PS 8 44 896), in mit Füllkörpern gefüllten Reaktionssäulen bzw. -kolonnen (z. B. DE-OS 21 12 181) oder in ungefüllten Kolonnen (z. B. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage (1977), Seiten 351 ff., insbesondere Abbildung 2 auf Seite 352) durchgeführt. Oftmals (beispielsweise beim Verfahren gemäß DE-OS 21 12 181) ist dabei eine Kreislauffahrweise erforderlich, da bei einmaligem Durchgang durch das Reaktionsgefäß kein vollständiger Umsatz erzielt wird.

Jetzt wurde gefunden, daß bei Verwendung von speziellen, mit Lochböden ausgerüsteten Kolonnen, die von dem Reaktionsgemisch von unten nach oben durchströmt werden, eine ganz wesentliche Verbesserung der Phosgenierungsreaktion erzielt werden kann. Das nachstehend näher beschriebene erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich insbesondere durch folgende Vorteile aus:

- Eine Verstopfung des Reaktionsgefäßes findet im Vergleich zu den früher eingesetzten Füllkörperkolonnen nicht statt.
- Im Vergleich zu den bekannten Verfahren unter

Verwendung von ungefüllten Kolonnen gestattet das erfindungsgemäße Verfahren wesentlich höhere Raum/Zeit-Ausbeuten bei gleichzeitig niedrigeren Reaktionstemperaturen (Energieersparnis).

— Die Produktausbeute wird trotz vergleichsweise niedrigen Reaktionstemperaturen und Verweilzeiten erhöht.

— Eine Kreislaufführung ist überflüssig, so daß insgesamt einfachere Apparaturen zur Anwendung gelangen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von organischen Mono- oder Polyisocyanaten in einstufiger Reaktion durch Umsetzung entsprechender, in inertem organischem Lösungsmittel gelöster Mono- oder Polyamine mit in ebenfalls inertem organischem Lösungsmittel gelöstem Phosgen bei erhöhter, jedoch unterhalb 150°C liegender Temperatur, dadurch gekennzeichnet, daß man das durch kontinuierliche Vereinigung der Aminlösung mit der Phosgenlösung erhaltene Reaktionsgemisch kontinuierlich von unten nach oben eine oder mehrere, in Serie geschaltete, Reaktionskolonnen durchlaufen läßt, welche mindestens insgesamt 10 durch Lochböden voneinander getrennte Kammern aufweisen.

Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet die Herstellung von beliebigen organischen Mono- oder Polyisocyanaten durch Phosgenierung der ihnen zugrundeliegenden Mono- oder Polyamine. Aus Ausgangsmaterialien kommen beispielsweise folgende Mono- oder Polyamine in Betracht:

Phenylamin, Halogen-substituierte Phenylamine wie 4-Chlorphenylamin, 1,6-Diaminohexan, 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethyl-cyclohexan, 2,4-Diaminotoluol, dessen technische Gemische mit 2,6-Diaminotoluol oder Polyamingemische der Diphenylmethanreihe, wie sie durch an sich bekannte Anilin-Formaldehyd-Kondensation zugänglich sind.

Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren für die Phosgenierung von 2,4-Diaminotoluol, dessen technische Gemische mit 2,6-Diaminotoluol, die im allgemeinen bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, an 2,6-Diaminotoluol enthalten, und von Polyamingemischen der Diphenylmethanreihe verwendet.

Die zu phosgenierenden Amine kommen beim erfindungsgemäßen Verfahren in inerten Lösungsmitteln gelöster Form zum Einsatz. Diese Aminlösungen weisen im allgemeinen einen Amingehalt von 5 bis 40, vorzugsweise von 7 bis 20 Gew.-% auf. Bevorzugte Lösungsmittel sind Chlorbenzol oder Dichlorbenzol oder Gemische dieser Lösungsmittel.

Das Phosgen kommt beim erfindungsgemäßen Verfahren in Form von 30- bis 65-, vorzugsweise 40- bis 65 Gew.-%igen Lösungen in inerten Lösungsmitteln zum Einsatz, wobei vorzugsweise für das Phosgen das gleiche Lösungsmittel wie für das Amin verwendet wird.

Das Äquivalentverhältnis von Amin zu Phosgen liegt im allgemeinen bei 1 : 1,5 bis 1 : 7, vorzugsweise 1 : 2 bis 1 : 5.

Zur Durchmischung der Aminlösung mit der Phosgenlösung können die an sich bekannten Mischaggregat verwendet werden. Hierzu gehören beispielsweise Gegenstrommischkammern (DE-PS 11 46 872), Kreiselpumpen (DE-PS 9 49 227 oder DE-AS 21 53 268), Venturimischdüsen (DE-AS 11 75 666 oder US-PS 35 07 626), Inlinemischer (US-PS 33 21 283) oder Turbularreaktoren (US-PS 32 26 410).

Das durch Durchmischung der Ausgangslösungen

hergestellte Reaktionsgemisch wird beim erfindungsgemäßen Verfahren von unten nach oben durch eine Reaktionskolonne (Phosgenierturm) geleitet, die mit Lochböden ausgerüstet ist, so daß der Innenraum der Kolonne in mindestens 10, vorzugsweise 20 bis 50, durch die horizontal eingebauten Lochböden voneinander abgetrennten Kammern eingeteilt ist. Grundsätzlich möglich, jedoch keinesfalls bevorzugt, wäre auch die Verwendung von mehreren in Serie geschalteten Lochbodenkolonnen mit insgesamt mindestens 10, vorzugsweise 20 bis 50 Kammern.

Eine noch weitergehende Kammerung ist nicht sinnvoll, weil sich einerseits unter jedem Lochboden ein Gaspolster ausbildet, das den festen und flüssigen Bestandteil des Reaktionsgemisches als Reaktionsraum verloren geht, und andererseits die zusätzliche Verbesserung der Verweilzeitspektrums minimal ist.

Die Löcher der Lochböden weisen im allgemeinen einen Durchmesser von maximal 20 mm, vorzugsweise von 2 bis 10 mm auf, wobei die Anzahl der Bohrungen in Abhängigkeit vom Durchsatz vorzugsweise so gewählt wird, daß eine Rückvermischung des von unten nach oben aufsteigenden Reaktionsgemisches zwischen den einzelnen Kammern weitgehend verhindert wird.

Bei dem in der Kolonne aufsteigenden Reaktionsgemisch handelt es sich um ein Gemisch aus flüssigen Bestandteilen (Lösungen der Ausgangsmaterialien und der sich bildenden Isocyanate), gasförmigen Bestandteilen (Phosgen und sich bildender Chlorwasserstoff) und (zumindest zu Beginn der Reaktion) festen Bestandteilen (im Lösungsmittel suspendierte Carbamylchloride bzw. Amin-hydrochloride). Optimale Reaktionsbedingungen liegen dann vor, wenn die Geschwindigkeit der aufsteigenden Gasphase in den Löchern der Lochböden bei 2 bis 20, vorzugsweise 2,5 bis 10 m/sec und die Geschwindigkeit der aufsteigenden flüssigen Phase in den Löchern der Lochböden bei 0,05 bis 0,4, vorzugsweise 0,1 bis 0,2 m/sec liegen.

Die Temperatur des, die Mischapparatur verlassenden Reaktionsgemisches liegt im allgemeinen bei 40 bis 100°C, während die Temperatur am Kopf der Reaktionskolonne unterhalb 150°C, vorzugsweise bei 70 bis 130, insbesondere bei 90 bis 125°C liegt. Dies wird im allgemeinen durch geeignete Beheizung der Reaktionskolonne erreicht. Um das notwendige Phosgeniervolumen zu minimieren, ist es vorteilhaft, die zum Erreichen der gewünschten Überlautemperatur erforderliche Energie im unteren Bereich des Phosgenierturms oder auch bereits vor Eintritt in den Reaktor einzubringen. Dadurch wird vermieden, daß ein Teil des Reaktorvolumens wegen zu niedriger Temperatur und daher zu langsamer Bruttoreaktionsgeschwindigkeit ineffektiv ist.

Die Abmessungen der Reaktionskolonne, sowie die Konstruktion der Böden und die Menge des in die Kolonne unten eingebrachten Reaktionsgemisches werden im übrigen im allgemeinen so bemessen, daß die mittlere Verweilzeit des Reaktionsgemisches in der Reaktionskolonne bei maximal 120, vorzugsweise maximal 60 Minuten liegt.

Der Druck am Kopf der Reaktionskolonne liegt im allgemeinen bei 1,2 bis 3, vorzugsweise 1,5 bis 2,5 bar (abs.). Es kann jedoch auch unter höheren oder niedrigeren Drücken gearbeitet werden.

Das die Reaktionskolonne am oberen Ende verlassende, flüssige und gasförmige Bestandteile enthaltende Reaktionsgemisch wird in an sich bekannter Weise zunächst von gasförmigen Bestandteilen (überschüssiges

Phosgen und Chlorwasserstoff) befreit und anschließend destillativ aufgearbeitet.

Die in den nachfolgenden Beispielen gemachten Prozentangaben beziehen sich auf Gewichtsprozent.

### Beispiele

In den nachfolgenden Beispielen wurden die Mischungen der Diaminlösungen mit den Phosgenlösungen in einer entsprechend DE-AS 21 53 268 modifizierten Kreispumpe vorgenommen. Die so erhaltenen Lösungssuspensionen wurden mit einer Temperatur von 70–90°C in den unteren Teil der jeweiligen Reaktionsapparatur eingebracht. Als Reaktionsapparatur dienten einerseits eine konventionelle Reaktionskaskade bestehend aus 3 hintereinandergeschalteten Reaktoren (Reaktionskolonnen) ohne Einbauten mit einem Gesamtvolumen von 17 m<sup>3</sup> in Analogie zu Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage (1977), Abbildung 2 auf Seite 352 (Vergleichsbeispiele 1a bis 5a) als auch eine erfindungsgemäß mit 23 Lochböden ausgerüstete Reaktionskolonne mit einem Gesamtvolumen von 7 m<sup>3</sup>, wobei die Löcher einen Durchmesser von 10 mm aufwiesen (erfindungsgemäße Beispiele 1b bis 5b).

In allen Beispielen wurde ein Gemisch aus 65% 2,4-Diaminotoluol und 35% 2,6-Diaminotoluol (TDA) als Ausgangsamin verwendet.

Das in allen Beispielen am Kopf des (letzten) Reaktors unter einem Druck von ca. 1,5 bar (abs.) anfallende Reaktionsgemisch wurde jeweils von gasförmigen Bestandteilen befreit und anschließend destillativ aufgearbeitet.

### Beispiel 1a (Vergleich)

550 kg TDA/h, gelöst in 7300 kg/h o-Dichlorbenzol (ODB) werden mit 7070 kg/h einer 48%igen Phosgenlösung in ODB vermischt und die so erhaltene Lösungssuspension in die beheizte Reaktionskaskade gemäß Stand der Technik eingetragen, wobei die Temperaturführung so gewählt wurde, daß die Temperatur am Kopf des ersten Reaktors bei 80°C, am Kopf des zweiten Reaktors bei 125°C und am Kopf des dritten Reaktors bei 170°C lag. Bei einer mittleren Verweilzeit von 80 Minuten lag die Ausbeute an, dem Ausgangsamin entsprechenden Diisocyanatotoluol-Isomergemisch (TDI) bei 95,8%.

### Beispiel 1b (erfindungsgemäß)

Beispiel 1a wurde wiederholt, jedoch unter Verwendung der erfindungsgemäßen Reaktionskolonne (Phosgenierturm), die im unteren Teil so beheizt wurde, daß das am Kopf überlaufende flüssige Reaktionsgemisch eine Temperatur von ca. 115°C aufwies. Die Strömungsgeschwindigkeit der Gasphase in den einzelnen Löchern der Lochböden lag bei 6,6 m/sec, die der Flüssigphase bei ca. 0,18 m/sec.

Bei einer mittleren Verweilzeit von 33 Minuten wurde eine TDI-Ausbeute von 97,0% erzielt.

### Beispiel 2a (Vergleich)

Beispiel 1a wurde wiederholt, jedoch unter Verwendung von lediglich 4450 kg/h OBD zum Lösen des Diamins.

Bei einer mittleren Verweilzeit von 100 Minuten wurde eine TDI-Ausbeute von 94,5% erzielt.

## Beispiel 2b (erfindungsgemäß)

Beispiel 1b wurde wiederholt, jedoch unter Verwendung von lediglich 4450 kg/h ODB zum Lösen des Diamins. Die Strömungsgeschwindigkeit der Gasphase an den Löchern der Lochböden lag bei ca. 6,6 m/sec, die der Flüssigphase bei 0,14 m/sec. Bei einer mittleren Verweilzeit von 41 Minuten wurde eine TDI-Ausbeute von 96,5% erzielt.

## Beispiel 3a (Vergleich)

Beispiel 1a wurde wiederholt, jedoch unter Verwendung von lediglich 3120 kg/h ODB zum Lösen des TDA. Nach einer mittleren Verweilzeit von 113 Minuten wurde eine TDI-Ausbeute von 93,3% erzielt.

## Beispiel 3b (erfindungsgemäß)

Beispiel 1b wurde wiederholt, jedoch unter Verwendung von lediglich 3120 kg/h ODB zum Lösen des Diamins. Die mittlere Geschwindigkeit der Gasphase in den Löchern der Lochböden lag bei ca. 6,6 m/sec, die mittlere Geschwindigkeit der Flüssigphase bei ca. 0,12 m/sec. Nach einer mittleren Verweilzeit von 46 Minuten wurde eine TDI-Ausbeute von 95,7% erzielt.

## Beispiel 4a (Vergleich)

Beispiel 1a wurde wiederholt, jedoch unter Verwendung von 400 kg/h TDA, 5300 kg/h ODB zum Lösen des TDA und von 5400 kg/h der 48%igen Phosgenlösung. Bei einer mittleren Verweilzeit von 107 Minuten wurde eine TDI-Ausbeute von 96,1% erzielt.

## Beispiel 4b (erfindungsgemäß)

Die gleichen Mengenströme wie in Beispiel 4a ergeben unter Verwendung der erfindungsgemäßen Reaktionskolonne bei einer mittleren Verweilzeit von 44 Minuten eine TDI-Ausbeute von 97,0%. Die Geschwindigkeit der Gasphase in den Löchern der Lochböden lag hier bei ca. 4,8 m/sec, die der Flüssigphase bei ca. 0,13 m/sec.

## Beispiel 5a (Vergleich)

Beispiel 1a wird wiederholt, jedoch unter Verwendung von 400 kg/TDA, gelöst in 5300 kg/h ODB und von 2700 kg/h einer 48%igen Phosgenlösung. Bei einer mittleren Verweilzeit von 138 Minuten wurde eine TDI-Ausbeute von 94,6% erzielt.

## Beispiel 5b (erfindungsgemäß)

Die gleichen Mengenströme wie in Beispiel 5a ergeben in der erfindungsgemäßen Kolonne bei einer mittleren Verweilzeit von 57 Minuten eine TDI-Ausbeute von 95,6%. Die Geschwindigkeit der Gasphase in den Löchern der Lochböden lag hierbei bei ca. 4,8 m/sec, die der Flüssigphase bei ca. 0,10 m/sec.